

Ми представляємо розглянути динаміку критичних явищ у рідинах та вплив додавання іонів, на фазові переходи. Встановлено вплив присутності іонів на поведінку рівноважного неоднорідного розчину метанол-гексан поблизу критичної температури розшарування

Ключові слова: критична температура, флуктуація, поділ фаз, верхня та нижня фаза, показник заломлення

Мы представляем рассмотреть динамику критических явлений в жидкостях и влияние при добавлении ионов, на фазовые переходы. Установлено влияние ионов на поведение равновесного неоднородного раствора метанол-гексан вблизи критической температуры расслоения

Ключевые слова: критическая температура, флуктуации, разделение фаз, верхняя и нижняя фаза, показатель преломления

ВПЛИВ ІОНІВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДИННОЇ СИСТЕМИ МЕТАНОЛ-ГЕКСАН ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗШАРУВАННЯ

Л.В. Породько

Аспірант

Відділ "Теорія наноструктурних систем"
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, Україна, 03164
Контактний тел.: 066-333-36-80
E-mail: lilphys@mail.ru

Вступ

Експериментально досліджено рівноважні оптичні та термодинамічні властивості чистих розчинів метанол-гексан та метанол-гексан з домішками поблизу критичної температури розшарування. Знайдено рівняння співіснування подвійного розчину метанол-гексан поблизу критичної температури розшарування.

Розглянуто властивості рідинної системи метанол-гексан поблизу критичних точок і фазових переходів II роду. Унікальна властивість речовин – універсальність поблизу критичних точок і точок фазового переходу II роду дала можливість проводити дослідження на зручних модельних системах, параметри яких легко встановити експериментально, а отримані результати можна використовувати для передбачення властивостей практично важливих речовин [1 – 3].

Показано, що при наближенні до точки фазового переходу внаслідок необмеженого зростання сприйнятливості речовини рівноважна система під дією зовнішнього гравітаційного поля стає суттєво просторово неоднорідною по висоті. В таких неоднорідних системах виникає цілий ряд особливостей, які не спостерігаються в однорідних системах. Вздовж висоти неоднорідної системи в ізотермічних умовах реалізується неперервна зміна концентрації і густини, включаючи критичну. Встановлено характер поведінки рівноважних властивостей в неоднорідних системах у гравітаційному полі.

При дії лазерного випромінювання відбувається нагрів розчину та внаслідок різної густини метанол-гексан під дією гравітаційного поля відбувається розшарування однорідного розчину. Експериментальні дослідження показали [5], що при цьому відбувається

розшарування метанол-гексану за концентрацією, які можна визначити у експерименті.

Проведено експериментальні дослідження для встановлення впливу іонів на співіснування речовини метанол-гексану поблизу критичної температури розшарування. Порівняння результатів, отриманих для чистого розчину та розчину із збільшенням концентрації солі K^+Cl^- показала, що при цьому зсувається критична температура.

2. Постановка задачі

В роботах Альохіна О.Д., Булавіна Л.А. [4] на основі флуктуаційної теорії фазових переходів [2] та Ван-дер-Ваальсової моделі [6] одержано вираз для флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу:

$$\Omega_1 = C_0 R_c^{-3} \left(1 + \frac{1-\omega}{\omega} |\Delta \rho_0| \right) - A C_0^2 R_c^{-4} \quad (1)$$

Тут $\omega = 1 - (V_0 / V_k) = \rho_k / \rho_\Phi$; $b = 4 / 3\pi R_c^3$ – об'єм однієї флуктуації густини, R_c – радіус кореляції, $\Delta \rho$ – густина, $\rho_\Phi = \rho_k / (1 - \omega)$ – густина речовини всередині флуктуації; A – параметр, що характеризує енергію взаємодії між кластерами флуктуацій на відстанях $r \geq R_c$, $C_0 \approx 10^{-28} \text{ м}^3$ – стала величина. В цій моделі припускається виконання умови $|d\rho_\Phi / d\theta| \ll |dR_c / d\theta|$, де θ – масштабна функція. До того ж, як показано, середня густина кластера може змінюватись із зміною його розміру лише при умові $D \neq 3$, де D – розмірність фрактального кластера.

Для випадку межі поділу фаз радіус кореляції системи, згідно флуктуаційної теорії фазових переходів, визначається співвідношенням

$$R_c^{-1} = \theta^v \Phi_1(Z_1^*) = \theta^v \sum_n b_n Z_1^{*n}. \quad (2)$$

Тут $\Phi_1(Z_1^*)$ і $Z_1^* = \Delta\mu |\theta|^{-\beta\delta} \ll 1$ – масштабна функція та масштабна змінна флуктуаційної теорії фазових переходів, R_c^{-1} – обернений радіус кореляції, $\Delta\mu = (\mu - \mu_0) / \mu_k$, μ_0 – хімічний потенціал який відповідає межі поділу фаз.

В результаті [4] знаходимо рівняння кривої співвідношення $(\Delta\mu = 0) \Delta\rho(t < 0) = d\Omega / d\mu$ на межі поділу фаз в вигляді:

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = \frac{d\Omega_1}{d\mu} = \pm B_0 \theta^\beta + B_1 \theta^{2\beta} + B_2 \theta^{\beta+v} + \dots \quad (3)$$

Тут $B_0 = 3C_0 B_0^2 B_1$, $B_1 = k B_0^2$, $B_2 = 4 / 3 B_0 C_0 B_0 A$

Знак «+» в відповідає густинам $\rho > \rho_k$, знак «-» $\rho < \rho_k$. В рівнянні другий доданок залежить від густини речовини всередині флуктуації густини (або концентрації – для розчинів), тобто від сил взаємодії між молекулами всередині флуктуації. Цей доданок за формою співпадає з відповідними доданками розширеного розкладу Купера [1], за параметром порядку. Третій доданок залежить від сил притягання між кластерами флуктуацій на відстанях $r \geq R_c$ та за формою співпадає з відповідними доданками розширеного розкладу Чалого [1], за оберненим радіусом кореляції.

3. Експериментальна частина

В процесі експерименту вимірювалась відхилення лазерних променів на межах поділу фаз в діапазоні температур від -25 до $+20$ °C.

Для дослідження кривої рівноваги рідина-рідина та висотної залежності показника заломлення подвійного розчину метанол-гексану використовувалась оптична рефрактометрична установка. Як джерело світла використовується оптичний квантовий генератор типу ЛГН 207, який дозволяє одержувати досить тонкі монохроматичні промені великої інтенсивності з малою розбіжністю. Квантовий генератор встановлений на каретці катетометра КМ-6, який можна переміщати у вертикальній площині, що дає можливість досліджувати характеристики неоднорідної системи вздовж висоти. Світлові промені заломлюються на межі поділу призма-речовина і потрапляють на екран [1, 11]. Відстань між вихідними променями вимірюється при різних фіксованих положеннях екрану відносно камери з речовиною.

Показник заломлення досліджуваної речовини розраховується за формулою:

$$n = \sqrt{n_c^2 + \frac{\Delta a(z)^2}{4 \cdot \Delta L^2 + \Delta a(z)^2}} - \text{ctg} \delta \sqrt{\frac{\Delta a(z)^2}{4 \cdot \Delta L^2 + \Delta a(z)^2}} \quad (4)$$

де $\Delta L = L_2 - L_1$ – різниця відстаней між двома фіксованими положеннями екрану; a_1 та a_2 – відстань між вихідними променями при двох фіксованих положеннях екрану; $\Delta a = a_2 - a_1$; n_c – показник заломлення матеріалу призми; δ – відхиляючий кут призми.

Похибка вимірювання показника заломлення цим методом змінюється в залежності від близькості до критичної температури $\Delta n = 0,0001 \div 0,0005$.

Деякі результати вимірювання отримано на рис.1, 2. На рис.1. наведено температурну залежність показника заломлення на межі поділу фаз метанол-гексану з впливом домішок, а саме іонів (K^+Cl^-), а на рис.2. зображено температурну залежність параметра порядку різних розчинів. Залежність показників заломлення розчину в верхній та нижній фазах на межі поділу фаз [7] була розрахована за формулою (4).

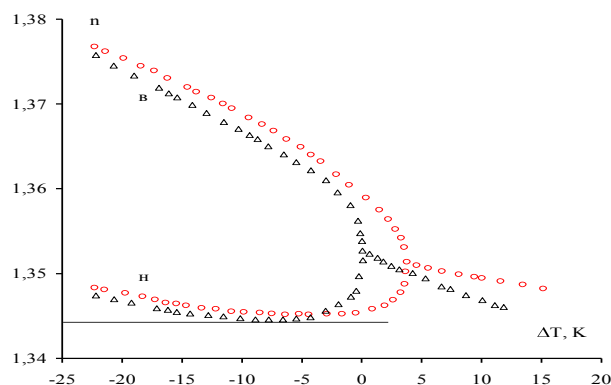


Рис.1. Температурна залежність показника заломлення $n(\Delta T)$ на межі поділу фаз (1-розчин метанол-гексан, 2-розчин метанол-гексан з впливом домішок, а саме іонів (K^+Cl^-))

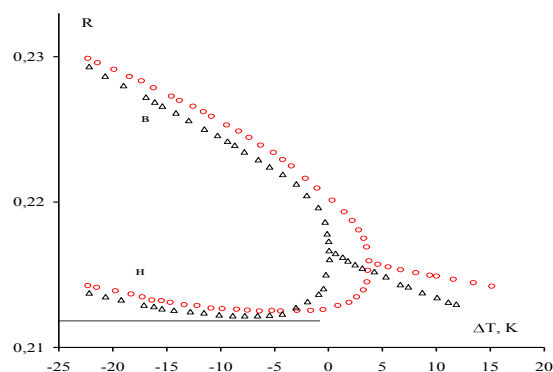


Рис.2. Температурна залежність параметра порядку $R(\Delta T)$ різних розчинів: 1-розчин метанол-гексан, 2-розчин метанол-гексан з впливом іонів K^+Cl^-

Як видно з рис.1, на межі поділу фаз, де спостерігається стрибок показника заломлення, у верхній фазі показник заломлення перевищує в нижній фазі. Це пояснюється тим, що концентрація гексану в верхній фазі більша, ніж в нижній фазі. При підході до критичної температури [9, 10] значення показників заломлення $n_v(T)$ та $n_n(T)$ зближуються, досягаючи при критичній температурі T_k величини $n_k = 1,353 \pm 0,0005$.

З рис.1. видно, що при підході до критичної температури залежність показників заломлення $n_v(T)$ та $n_n(T)$ носить якісно різний характер. При підході до критичної температури бачимо, що у верхній фазі показник заломлення зменшується з температурою, то в

нижній фазі залежність показник заломлення носить немонотонний характер. Відразу, при підвищенні температури показник заломлення в нижній фазі, як і в верхній фазі зменшується з температурою, досягаючи мінімального значення. Лише потім йде підвищення $n_n(T)$. Отже, така поведінка $n_v(T)$ та $n_n(T)$ пояснюється впливом двох факторів: 1) пов'язана з об'ємним розширенням розчину при підвищенні температури системи; 2) зміни концентрації розчину в обох фазах.

Розширення розчину призводить до зменшення густини показник заломлення.

Частина молекул гексану переходять із верхньої фази у нижню фазу, тобто зменшення молекул у верхній фазі призводить до зменшення концентрації гексану.

В нижній фазі, при підвищенні температури, як і в верхній фазі, зменшується густина розчину, що призводить до зменшення величини показника заломлення в нижній фазі. В цей час при збільшенні температури збільшується концентрація гексану в нижній фазі, що повинно підвищити показник заломлення нижньої фази.

Тобто дія цих двох факторів взаємно протилежна. Коли концентрація гексану в нижній фазі розчину змінюється дуже слабко, зміна $n_n(T)$ в основному визначається коефіцієнтом об'ємного розширення розчину. В зв'язку з цим, показник заломлення нижньої фази зменшується з температурою.

При додаванні іонів в досліджуваній розчин, спостерігається зміну критичного параметру та зміну показника заломлення. Тому що показник заломлення метанолу менший, ніж показник заломлення гексану, збільшення критичної температури метанолу призводить до збільшення критичної температури розчину з додаванням іонів.

Коли верхня та нижня фаза підходять до критичної точки [8, 12], то відбувається змішування двох речовин, при додаванні іонів в досліджувану речовину, також це спостерігаємо. Порівнюючи дві криві співіснування рідина-рідина з чистим розчином метанол-гексан та з розчином метанол-гексан при наявності іонів спостерігаємо зсув критичної температури.

Експериментально одержана немонотонна температурна залежність досліджених характеристик $n(T)$ і $R(T)$ поблизу критичної температури розшарування свідчить про те, що поблизу критичної температури розшарування показник заломлення розчину $n(T)$ не може використовуватись як параметр порядку для обчислення критичних показників флуктуаційної теорії фазових перетворень. Температурна залежність цієї характеристики розчину вздовж межі поділу фаз показана на рис.2. Як бачимо, залежність $R(T)$ якісно така сама, як і показника заломлення $n(T)$.

Тут $c_{m1}, c_{m2}, r_1 = 0,2583, r_2 = 0,3489$ – відповідна масова концентрація та питомі рефракції метанолу та гексану, ρ_p – густина розчину.

Температурна залежність цієї характеристики розчину вздовж межі поділу фаз показника. Як бачимо залежність $R(T)$ якісно така сама, як і показника заломлення $n(T)$.

Згідно (5) похідна функції Лоренц – Лоренца за температурою має вигляд:

$$\frac{dR(T)}{dT} = \rho_{p0} \Delta r \frac{dc_{m2}(T)}{dT} + (c_{m2} \Delta r + r_1) \frac{d\rho_p(T)}{dT}. \quad (6)$$

В цій формулі

$$\Delta r = (r_2 - r_1) > 0, |c_{m1} \Delta r| \ll +r_1; d\rho_p(T)/dT < 0.$$

У зв'язку з тим, що в верхній фазі при збільшенні температури концентрація гексану зменшується, то похідна $dc_{m2}(T)/dT < 0$. Отже, згідно (6), в верхній фазі похідна $dR(T)/dT < 0$, що підтверджується експериментально при всіх температурах $T \leq T_k$.

В нижній фазі при збільшенні температури концентрація гексану збільшується ($dc_{m2}(T)/dT > 0$), але в цьому випадку при температурах далеких від критичної, де визначну роль відіграє об'ємне розширення розчину ($|d\rho_p(T)/dT| \gg |dc_{m2}(T)/dT|$) при підвищенні температури величина $R(T)$ зменшується $dR(T)/dT < 0$.

Поблизу критичної температури розшарування, ($\Delta T \rightarrow 0$) коли концентрація розчину [8 – 10, 12] різко змінюється ($dc_{m2}(T) \sim (T_k - T/T_k)^{\beta-1}$), виконується зворотна нерівність ($|d\rho_p(T)/dT| \gg |dc_{m2}(T)/dT|$), де $\beta = 1/3$.

Отже, в цьому випадку, виходячи з (6), величина $R(T)$ різко збільшується при підході до T_k , тобто $dR(T)/dT > 0$.

Порівнюючи ці дані з теоретичними розрахунками, одержаних за допомогою Ван-дер-Вальсівської моделі газу флуктуацій, результат який узгоджується з формулами [2, 5, 11 – 12].

Якщо концентрація метанолу збільшується у розчині, то це призводить до збільшення критичної температури, впливаючи з формули [2, 10].

Якісно різна поведінка $n_v(T)$ і $n_n(T)$ може бути пояснена впливом двох факторів:

Верхня фаза: концентрація гексану зменшується: $dc_{m2}/dT < 0$, тому $dR/dT < 0$.

Нижня фаза: концентрація гексану збільшується: $dc_{m2}/dT > 0$.

Об'ємне розширення при $\Delta T \ll 0 \Rightarrow |d\rho_p(T)/dT| \gg |dc_{m2}(T)/dT| \Rightarrow dR/dT < 0$
Зміна концентрації при

4. Аналіз та обговорення результатів

Доцільно проаналізувавши дію вказаних факторів на температурну залежність функції Лоренц – Лоренца $R(T)$. Аналіз поведінки $R(T)$ проведемо на основі формули Лоренц – Лоренца [3, 13]:

$$R(T) = n^2 - 1 / n^2 + 2 = \rho_p (c_{m1} r_1 + c_{m2} r_2) \quad (5)$$

$$\Delta T \rightarrow 0 \Rightarrow |d\rho_p(T)/dT| \ll |dc_{m2}(T)/dT \sim (T_k - T/T_k)^{\beta-1}| \Rightarrow dR/dT > 0$$

Немонотонність $n(T)$ і $R(T)$ поблизу критичної температури розшарування показано, що показник заломлення розчину $n(T)$ не може використовуватись в якості параметра порядку поблизу критичної температури розшарування.

4. Висновки

У роботі проведено дослідження [4, 9, 12] впливу іонів на криву співіснування поблизу критичної точки. Отримані результати можуть бути сформульовані таким чином.

Експериментальні дані свідчать, що залежність показника заломлення $n(T)$ та параметра рефракції $R(T)$, виявляються монотонними функціями температури у верхній фазі, та немонотонними у нижній фазі. Така поведінка цих величин пов'язана з об'ємним розширенням розчину та температурних змін концентрації при підході до критичної температури.

Показано, що додавання в розчин заряджених частинок, а саме іонів (KCl), приводить до зменшення критичного показника заломлення та критичного параметра порядку, ці результати дають висновок, що додавання іонів (KCl), приводить до збільшення критичної концентрації метанолу. Збільшення критичної концентрації метанолу призводить до збільшення критичної температури розчину [5, 11].

Одержані результати узгоджуються з теоретичними розрахунками на основі Ван-дер-Вальсівської [4, 6] моделі газу флуктуацій.

Література

1. Чалый А.В. О расширенных разложениях в теории критических явлений // УФЖ. – 1973. – Т.18, № 11. – С.1887-1893.
2. Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. // М.: Наука, 1982. – 382 с.
3. Шиманский Ю.И. Гравитационное распределение термодинамических свойств двойных растворов вблизи критического состояния / О.Д. Альохин // УФЖ. – 1980. – Т. 25, № 6. – С. 989 – 992.
4. Булавин Л.А. Модель Ван-дер-Ваальса и масштабный закон вблизи критической точки / О.Д. Альохин // Известия вузов. Физика. – 1983. – Т. 3. – С. 103–105.
5. Рудніков Є.Г. Крива співіснування рідина-рідина розчину метанол-гексан у гравітаційному полі / Ю.Л. Остапчук, О.Д. Альохин, М.П. Крупський // УФЖ. – 2002 – Т.47, №4. – С. 369–375.
6. Ван-дер-Ваальс И.Д. Курс термостатики // М.: ОНТИ. – 1936. – Т. 2. – 439 с.
7. Адаменко І.І. Фізика рідин та рідинних систем / Л.А. Булавін // К.: Видавництво <<АСМІ>>. – 2006. – С. 509–540.
8. Булавін Л.А. Властивості рідин у критичній області // К.: ВПЦ “Київський університет”. – 2002. – С. 70–72.
9. Альохін О.Д. Вплив іонів на величину внутрішнього неоднорідного поля в рідині поблизу критичної точки // УДК 532 / 536 – Укр. фіз. журн. – 2002. – Т. 47, №11. – ISSN 0503 – 1265.
10. Абдікарімов Б.Ж. Вплив заряджених частинок на поведінку неоднорідної рідини в гравітаційному полі поблизу критичної точки / Л.А. Булавін, О.Д. Альохін // Укр. фіз. журн. – 1997. – Т.42, №10. – ISSN 0503 – 1265.
11. Альохін О.Д. Вплив заряджених частинок на фазовий перехід рідина – рідина поблизу критичної температури розшарування / Б.Ж. Абдікарімов, В.П. Копильчук // Укр. фіз. журн. – 1999. – Т.44, №3. – ISSN 0503 – 1265.
12. Альохін О.Д. Вплив заряджених частинок на властивості рідинних систем поблизу критичної точки / Б.Ж. Абдікарімов, Є.Г. Рудніков // Укр. фіз. журн. – 1997. – Т.23, №5. – ISSN 0503 – 1265.
13. Шиманський Ю.І. Термодинамічна теорія гравітаційного ефекту в бінарних сумішах / Ю.П. Красний, О.В.Чалий // Укр. фіз. журн. – 1969. – Т.14, №2. – С. 225 – 259.

Abstract

We are to consider the dynamics of critical phenomena in liquids and the effect of addition of ions on the phase transitions. The influence of the presence of ions on the behavior of inhomogeneous equilibrium solution methanol-hexane near the critical temperature stratification.

Experimentally investigated the optical and thermodynamic equilibrium own pure methanol solutions-hexane and methanol-hexane, whether near the critical temperature stratification. Found equation coexistence dual solution of methanol-hexane near the critical temperature stratification.

Keywords: critical temperature; fluctuation; phase separation; the upper and lowering phase, refractive index